

## Process for purifying gases

**Patent number:** EP1004344  
**Publication date:** 2000-05-31  
**Inventor:** STANKOWIAK ACHIM DR (DE); STREITBERGER HORST (DE); WYSCHOFSKY MICHAEL (DE)  
**Applicant:** CLARIANT GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B01D53/14  
- **European:** B01D53/14; B01D53/14M  
**Application number:** EP19990122830 19991117  
**Priority number(s):** DE19981054353 19981125

**Also published as:**



US6277345 (B1)  
DE19854353 (A1)  
EP1004344 (B1)

### Cited documents:

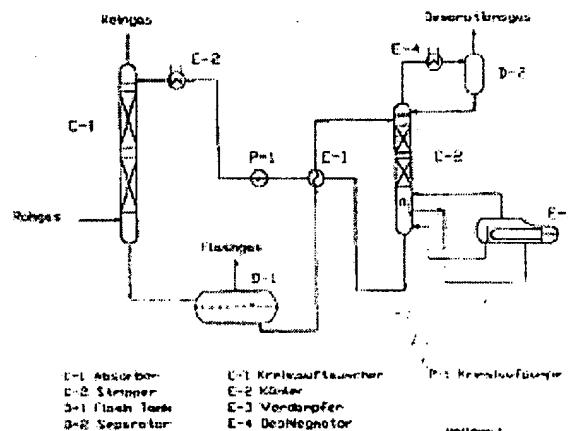
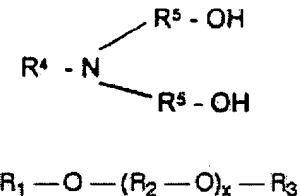


US4705673  
DE3922904  
EP0452694  
WO9513128

**Report a data error here**

## Abstract of EP1004344

The adsorbent contains: (a) 0.01-4.0 wt.% of a compound of formula (I); (b) 0.001-8.0 wt.% water; and (c) a polyalkylene glycol of formula  $R_1O(R_2O)xR_3$  (II).  $R_1$  = 1-4C alkyl;  $R_2$  = ethylene or 2-methylethylene; and  $R_3$  = H or 1-4C alkyl;  $R_4$  = H or 1-4C alkyl;  $R_5$  = 1-4C alkylene; and  $x$  = 1-10.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

## Process for purifying gases

### Description of EP1004344

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkanolaminen zur Reinigung von Gasen von säurebildenden Verunreinigungen, sowie eine geeignete Absorptionsflüssigkeit.

[0002] Gase verschiedensten Ursprungs wie beispielsweise Erdgas oder Synthesegas enthalten gasförmige, säurebildende Verunreinigungen wie beispielsweise CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS oder Mercaptane. Die Entfernung der genannten Verunreinigungen ist im allgemeinen wegen der weiteren Nutzung der Gase erforderlich. Werden die Gase verbrannt, so sind behördliche Bestimmungen zu beachten, die den Schwefelausstoss begrenzen. Hohe CO<sub>2</sub>-Anteile senken darüberhinaus den Heizwert. Mercaptane müssen wegen ihres Geruchs und ihrer Toxizität entfernt werden. Werden die Gase für chemische Prozesse verwendet, so sind die Verunreinigungen oft störende Katalysatorgifte. Daneben verursachen die sauren Verunreinigungen Korrosion an Teilen, die mit den Gasen in Kontakt kommen.

[0003] Im Stand der Technik sind Verfahren zur Entfernung solcher Verunreinigungen beschrieben.

[0004] US-3 716 620 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Mercaptanen, indem man die Gase mit einer Lösung von Jod und Aminen in Kontakt bringt.

[0005] WO-A-95/13128 offenbart ein Verfahren zur Reinigung von Gasen von sauren Verunreinigungen, indem man die Gase mit einer Lösung in Kontakt bringt, die 10 bis 98 Gew.-% eines Polyethylenglykolalkylethers, 1 bis 20 Gew.-% sekundären Monoalkanolamins und gegebenenfalls 10 bis 60 Gew.-% eines Dialkanolamins enthält.

[0006] Die Verfahren nach dem Stand der Technik erfordern grosse Mengen der basischen Alkanolamine. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Reinigung von Gasen von sauren Verunreinigungen bereitzustellen, das mit geringen Mengen von Alkanolaminen auskommt.

[0007] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Dialkanolamine gelöst in Polyalkylenglykolalkylethern im Beisein von geringen Mengen Wasser in sehr niedrigen Konzentrationen die sauren Verunreinigungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, aus Gasen wirksam abfangen. Durch die erhöhte Wirksamkeit der erfindungsgemässen Absorptionsflüssigkeit ist es möglich, entsprechende Gaswaschanlagen mit geringeren Mengen an Absorptionsflüssigkeit zu betreiben, oder den Gasdurchsatz zu erhöhen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Absorptionsflüssigkeit zur Reinigung von Gasen von gasförmigen, sauren Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsflüssigkeit

A) 0,01 bis 4 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel  
EMI2.1

B) 0,001 bis 8,0 Gew.-% Wasser, sowie

C) mindestens einen Polyalkylenglykolalkylether der Formel R<sub>1</sub> - O - (R<sub>2</sub> - O)<sub>x</sub> - R<sub>3</sub> ad 100 Gew.-% enthält,  
wobei

R<1> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<2> Ethylen oder 2-Methylethylen,

R<3> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<4> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<5> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen und.

X eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten.

[0009] Bei den zu reinigenden Gasen kann es sich um beliebige Gase handeln, die entsprechende Verunreinigungen enthalten und die selbst mit der Absorptionsflüssigkeit nicht reagieren. Besonders geeignet ist die Absorptionsflüssigkeit für die Reinigung von Erdgas und Synthesegas.

[0010] Die Verunreinigungen, die durch die erfindungsgemäße Verwendung zu entfernen sind, sind säurebildend und gas- oder dampfförmig. Es handelt sich insbesondere um CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS oder niedere Mercaptane mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenstoffresten.

[0011] Die Absorptionsflüssigkeit besteht aus mindestens einem Polyalkylenglykolalkylether und mindestens einem Dialkanolamin, sowie Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen R<1> und R<3> für Methyl oder Butyl oder R<1> für Methyl oder Butyl und R<3> für Wasserstoff. R<2> bedeutet vorzugsweise einen Ethylenrest. X ist vorzugsweise 2 bis 8.

[0012] R<4> steht in einer bevorzugten Ausführungsform für Methyl. R<5> bedeutet vorzugsweise Methylen oder Ethylen, insbesondere Ethylen. Ein besonders bevorzugtes Dialkanolamin ist N-Methyldiethanolamin. Der Gehalt der Absorptionsflüssigkeit an Dialkanolamin liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 0,99 Gew.-%, speziell zwischen 0,25 und 0,7 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 0,6 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Absorptionsflüssigkeit 0,005 bis 5, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% Wasser.

[0013] Die Gaswäsche kann drucklos oder unter Druck durchgeführt werden. Wird die Gaswäsche unter Druck durchgeführt, so sind Drücke bis zu 100 Atmosphären bevorzugt.

[0014] Die Gaswäsche kann bei Temperaturen oberhalb des Erstarrungspunktes der Absorptionsflüssigkeit durchgeführt werden. Bevorzugt ist der Temperaturbereich zwischen 20 und 100 DEG C.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Absorptionsflüssigkeit für saure, gas- oder dampfförmige Verbindungen, bestehend aus

A) 0,01 bis 4 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel  
EMI4.1

B) 0,001 bis 8,0 Gew.-% Wasser, sowie

C) mindestens einem Polyalkylenglykolalkylether der Formel R<sub>1</sub> - O - (R<sub>2</sub> - O)<sub>X</sub> - R<sub>3</sub> ad 100 Gew.-%, wobei

R<1> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<2> Ethylen oder 2-Methylethylen,

R<3> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<4> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<5> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen und

X eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten.

[0016] Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Absorptionsflüssigkeit sind bereits beschrieben.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Gasen, indem man die Gase bei Temperaturen von 20 bis 100 DEG C und Drucken von 1 bis 100 Atmosphären mit der erfindungsgemäßen Absorptionsflüssigkeit in Kontakt bringt:

#### Beispiele

[0018] Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Absorptionsflüssigkeit werde anhand zweier Versuchseinstellungen, die an einer Pilotanlage durchgeführt wurden dargestellt werden, siehe Fig. 1.

[0019] Ein in einer Vergasungsanlage erzeugtes Syntheserohgas (kurz Rohgas) werde unter einem Druck

von 24 bar und einer Temperatur von ca. 30 DEG C in den Sumpf der Absorptionskolonne C-1 geführt.

[0020] Das Rohgas besass folgende Zusammensetzung:

	Columns=3	
<tb>H2S<SEP>	Vol.-ppm<SEP>	480
<tb>CO2<SEP>	Vol.-%<SEP>	20,7
<tb>CH4<SEP>	Vol.-%<SEP>	5,6
<tb>H2<SEP>	Vol.-%<SEP>	40,7
<tb>CO<SEP>	Vol.-%<SEP>	33,0
<tb></TABLE>		

[0021] Der H2S-Gehalt konnte über eine Dosierstation eingestellt werden. Funktionsweise der Absorptionsanlage:

Im Absorber C-1 erfolgt im Gegenstrom mit Absorptionsflüssigkeit die H2S-Auswaschung bis auf Restspuren. Die beladene Absorptionsflüssigkeit verlässt den Absorbersumpf und wird in den Flash-Tank D-1 entspannt. Hier entweichen die gelösten Komponenten CH4, H2 und CO, sowie Teile des gelösten CO2. Die weitgehend entgaste Absorptionsflüssigkeit gelangt vorgewärmt über den Kreislaufauscher E-1 auf den Kopf der Regenerationskolonne C-2. Hier werden H2S und Restanteile CO2 durch thermisches Strippen mit Wasserdampf bis auf geringste Spuren aus der Absorptionsflüssigkeit ausgetrieben. Die erforderliche Menge Regenerationsdampf wird im Verdampfer E-3 erzeugt. Die feinregenerierte Absorptionsflüssigkeit gelangt über den Kreislaufauscher E-1 vorgekühlt zur Kreislaufpumpe P-1 und wird über den Wasserkühler E-2 mit einer Temperatur von ca. 30 DEG C zum Kopf der Absorptionskolonne C-1 gefördert. Das Desorptionsgas gelangt über den Dephlegmator E-4 und Separator D-2 zur Anlagengrenze und wird gemeinsam mit dem Flashgas in einer Schwefelgewinnungsanlage aufbereitet.

[0022] Es wurden zwei Versuche mit gleich gehaltenen Randbedingungen durchgeführt, die zu verschiedenen Zeitpunkten mit verschiedenen Absorbentien gefahren wurden.

[0023] Das Ziel der Versuche war, zu zeigen, dass bei Verwendung einer erfindungsgemässen Absorptionsflüssigkeit deren Umlaufmenge im Vergleich zum Stand der Technik reduziert werden kann.

### Versuch 1 (Vergleichsbeispiel)

[0024] Es erfolgt der Einsatz eines Polyethylenglykoldimethylethers (kurz: PEGDME) einer Molmasse von ca. 270 (Handelsbezeichnung TM Genosorb 1753).

### Versuch 2 (erfindungsgemässes Beispiel)

[0025] Es erfolgt der Einsatz eines Gemisches aus dem gleichen PEGDME wie in Versuch 1 mit 0,6 Gew.-% Methyldeethanolamin und 5 Gew.-% Wasser. Als gleich gehaltene Randbedingungen wurden folgende Größen festgelegt:

1. Rohgasmenge
2. Rohgaszusammensetzung, einschliesslich H2S-Gehalt
3. H2S-Gehalt im Reingas
4. Temperatur des Rohgases am Absorbereintritt
5. Temperatur des regenerierten Lösungsmittels am Absorberzulauf
6. Wassergehalt des regenerierten Lösungsmittels
7. Stripdampfverhältnis der thermischen Regeneration

[0026] Als Zielgröße der jeweiligen Versuchseinstellung wird der Umlauf der Absorptionsflüssigkeit erfasst.

[0027] Die Versuchsergebnisse:

Nachfolgende Zahlen basieren auf statistischen Daten, die jeweils während einer längeren Versuchseinstellung (mindestens 8 Stunden) aus On-line-Messwerten ermittelt wurden:

```
<tb><TABLE> Columns=4
<tb>
<tb>Head Col 1:
<tb>Head Col 2:
<tb>Head Col 3: Versuch I
<tb>Head Col 4: Versuch II
<tb>Rohgas<SEP>Nm<3>/h<SEP>370<SEP>370
<tb>Rohgas<SEP> DEG C<SEP>32<SEP>32
<tb>H2S im Rohgas<SEP>Vol.-ppm<SEP>480<SEP>480
<tb>H2S im Reingas<SEP>Vol.-ppm<SEP>11<SEP>11
<tb>Lösungsmittel<SEP>m<3>/h<SEP>2,2<SEP>2,0
<tb>Lösungsmittel<SEP> DEG C<SEP>30<SEP>30
<tb></TABLE>
```

[0028] Das Versuchsergebnis zeigt, dass mit einem um 10 % erhöhten Umlauf der erfindungsgemässen Absorptionsflüssigkeit in bezug auf den Umlauf der Absorptionsflüssigkeit des Standes der Technik die gleiche Wirkung in der Gaswäsche erzielt wird. Die erfindungsgemässen Absorptionsflüssigkeit erlaubt unter diesen Bedingungen eine Verringerung der Flüssigkeitsmenge um 10 %.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## Process for purifying gases

### Claims of EP1004344

1. Verwendung einer Absorptionsflüssigkeit zur Reinigung von Gasen von gasförmigen, sauren Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsflüssigkeit

A) 0,01 bis 4 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel  
EMI8.1

B) 0,001 bis 8,0 Gew.-% Wasser, sowie

C) mindestens einen Polyalkylenglykolalkylether der Formel  $R_1 - O - (R_2 - O)_x - R_3$  ad 100 Gew.-% enthält,  
wobei

$R<1>$  C1-C4-Alkyl,

$R<2>$  Ethylen oder 2-Methylethylen,

$R<3>$  Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl,

$R<4>$  Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl,

$R<5>$  C1-C4-Alkylen und

X eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem zu reinigenden Gas um Erdgas oder Synthesegas handelt.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verunreinigungen um CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, HCN oder ein Mercaptan mit einem C1-C8-Kohlenwasserstoffrest handelt.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R<1>$  Methyl oder Butyl bedeutet.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R<3>$  Wasserstoff, Methyl oder Butyl bedeutet.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X eine Zahl von 2 bis 8 bedeutet.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $R<4>$  Methyl bedeutet.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R<5>$  für einen Methylen- oder Ethylenrest steht.

9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsflüssigkeit 0,1 bis 0,7 Gew.-% des Dialkanolamins enthält.

10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsflüssigkeit 0,005 bis 5 Gew.-% Wasser enthält.

11. Absorptionsflüssigkeit, bestehend aus

A) 0,01 bis 4 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel  
EMI9.1

B) 0,001 bis 8,0 Gew.-% Wasser, sowie

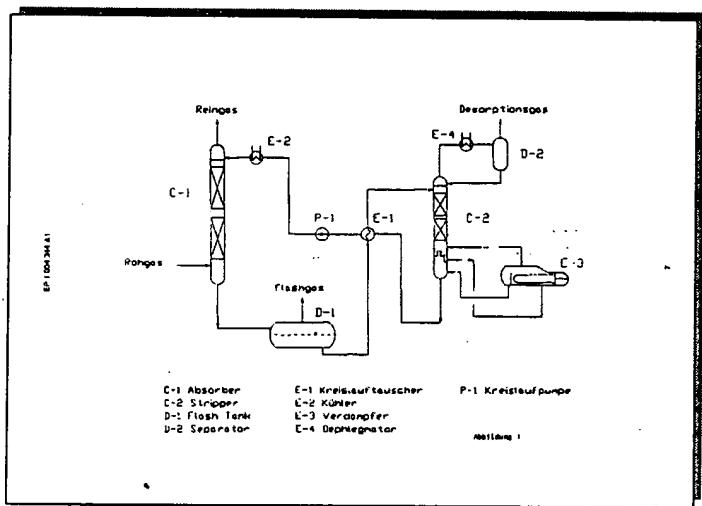
C) mindestens einem Polyalkylenglykolalkylether der Formel R1 - O - (R2 - O)x - R3 ad 100 Gew.-%, wobei

R<1> C1-C4-Alkyl,  
R<2> Ethylen oder 2-Methylethylen,  
R<3> Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl,  
R<4> Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl,  
R<5> C1-C4-Alkylen und  
X eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten.

12. Absorptionsflüssigkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R<1>, R<3>, R<4>, R<5> und/oder X die in einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8 genannten Bedeutungen haben.

13. Verfahren zur Reinigung von Erdgas oder Synthesegas von säurebildenden, gas- oder dampfförmigen Verunreinigungen, indem man die Gase bei Temperaturen von 20 bis 100 DEG C und Drucken von 1 bis 100 Atmosphären mit einer Absorptionsflüssigkeit nach Anspruch 11 oder 12 in Kontakt bringt.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning documents *will not* correct images**  
**problems checked, please do not report the**  
**problems to the IFW Image Problem Mailbox**